



REC'D 18 JAN 2005
WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 19 NOV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle
Le Chef-du Département des brevets

Martine PLANCHE

BEST AVAILABLE COPY

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

REMISE DES PIÈCES DATE 31 OCT 2003 LEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 31 OCT. 2003 Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> S 6144 MD/MM		Réserve à l'INPI																					
1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'AIR LIQUIDE, SA Direction de la Propriété Intellectuelle 75, quai d'Orsay 75321 PARIS CEDEX 07																							
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie 2 NATURE DE LA DEMANDE <input type="checkbox"/> Cochez l'une des 4 cases suivantes Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <input type="checkbox"/> <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date _____ Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____																							
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE VALORISATION DES FLUX GAZEUX HYDROGENE ISSUS D'UNITES REACTIONNELLES CHIMIQUES METTANT EN OEUVRE DE L'HYDROGENE																							
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date _____ N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date _____ N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date _____ N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»																							
5 DEMANDEUR Nom ou dénomination sociale L'Air Liquide, Société Anonyme à Directoire et Conseil de Surveillance pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude Prénoms Forme juridique Société Anonyme N° SIREN 1 5 . 5 . 2 . 0 . 9 . 6 . 2 . 8 . 1 Code APE-NAF 1 2 . 4 . 1 . A <table border="1"> <tr> <td>Adresse</td> <td>Rue</td> <td>75, quai d'Orsay</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Code postal et ville</td> <td>75321 PARIS CEDEX 07</td> </tr> <tr> <td>Pays</td> <td colspan="2">FRANCE</td> </tr> <tr> <td>Nationalité</td> <td colspan="2">française</td> </tr> <tr> <td>N° de téléphone <i>(facultatif)</i></td> <td colspan="2">01 40 62 52 26</td> </tr> <tr> <td>N° de télécopie <i>(facultatif)</i></td> <td colspan="2">01 40 62 56 95</td> </tr> <tr> <td>Adresse électronique <i>(facultatif)</i></td> <td colspan="2"></td> </tr> </table>			Adresse	Rue	75, quai d'Orsay		Code postal et ville	75321 PARIS CEDEX 07	Pays	FRANCE		Nationalité	française		N° de téléphone <i>(facultatif)</i>	01 40 62 52 26		N° de télécopie <i>(facultatif)</i>	01 40 62 56 95		Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		
Adresse	Rue	75, quai d'Orsay																					
	Code postal et ville	75321 PARIS CEDEX 07																					
Pays	FRANCE																						
Nationalité	française																						
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>	01 40 62 52 26																						
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>	01 40 62 56 95																						
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>																							

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISSION DES PIÈCES	Réserve à l'INPI
DATE	31 OCT 2003
LIEU	75 INPI PARIS
N° D'ENREGISTREMENT	0312619
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W /260899

6 MANDATAIRE		
Nom	DUCREUX	
Prénom	Marie	
Cabinet ou Société	L'AIR LIQUIDE S.A.	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	PG 10568	
Adresse	Rue	75, quai d'Orsay
	Code postal et ville	75321 PARIS CEDEX 07
N° de téléphone (facultatif)	01 40 62 52 26	
N° de télécopie (facultatif)	01 40 62 56 95	
Adresse électronique (facultatif)		
7 INVENTEUR (S)		
Les inventeurs sont les demandeurs	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		
Établissement immédiat ou établissement différé	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance	Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (<i>joindre un avis de non-imposition</i>) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (<i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i>):		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		 Gabriel LE MOENNER
		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 

La présente invention concerne un procédé de valorisation des effluents à base d'hydrogène issus d'unités réactionnelles chimiques mettant en œuvre de l'hydrogène.

De nombreux procédés de pétrochimie mettent en œuvre une étape d'hydrogénéation dans lesquels des gaz riches en hydrogène sont utilisés. C'est le cas de la synthèse des grands intermédiaires rassemblant des produits de réactivité chimique élevée directement issus des hydrocarbures pétroliers. Les principaux intermédiaires impliquant d'importants gaz riches en hydrogène sont les suivants :

- ammoniac, méthanol,
- 10 - hydrocarbures aromatiques : benzène, toluène, xylènes,
- cyclohexane, aniline, toluènediamine (TDA),
- acide adipique, hexaméthylènediamine (HMDA), caprolactame,
- oxoalcools, butanediol (BDO), peroxyde d'hydrogène,
- chlore, styrène, Alkyls benzène linéaires (LAB), méthyl, éthyl cétone (MEK)

15 Les procédés de synthèse de ces intermédiaires ont au moins trois caractéristiques en commun. Tout d'abord, ils mettent tous en œuvre une étape d'hydrogénéation au cours de la synthèse de l'intermédiaire. Ensuite, ces procédés utilisent tous le recyclage d'un gaz riche en hydrogène (de 50 % à 95 % en volume). Enfin, ces procédés réalisent une purge partielle de leur boucle de recyclage du gaz riche en hydrogène de manière à limiter l'accumulation d'inertes dans cette boucle. L'hydrogène consommé chimiquement ou perdu par pertes mécaniques, dissolution ou purge est compensé par un gaz d'appoint riche en hydrogène dont la composition varie en fonction de son mode de production. Bien que les conditions opératoires et les composés traités varient selon les procédés, on note le plus souvent :

- 25 - que la consommation totale d'hydrogène est importante en comparaison de la masse de produit à hydrogénier.
- que le rapport hydrogène/hydrocarbure est très supérieure à la quantité d'hydrogène théoriquement nécessaire à la réaction.
- que l'hydrogène d'appoint doit être de pureté élevée afin de limiter les pertes d'hydrogène par purge.

30 35 Donc, il faut au cours de ces différents procédés avoir recours non seulement à un hydrogène d'appoint de haute pureté mais également à l'élimination d'un gaz encore riche en hydrogène par purge de la boucle de recyclage. Dans de nombreux cas industriels, les performances des unités pétrochimiques, et notamment les grades des produits obtenus, sont limités par la pureté de l'hydrogène d'alimentation. Par ailleurs, sous l'effet des

purges de gaz de recyclage, la consommation en hydrogène augmente avec la diminution de pureté du gaz d'appoint ; ceci entraîne un surcoût d'opération de l'unité.

Pour éviter ces problèmes, il a été proposé d'augmenter la pression partielle d'hydrogène dans la zone réactionnelle. Une première solution consiste à purger une 5 fraction du gaz de recyclage pour en limiter les concentrations en inertes (hydrocarbures légers, traces de réactifs ou de produit hydrogéné,...). Cette purge à haute pression présente toutefois plusieurs inconvénients :

- l'impact sur la pression partielle d'hydrogène est généralement assez faible.
- le gaz de recyclage étant riche en hydrogène, l'une des conséquences de la purge est 10 une perte d'hydrogène vers le réseau appelé « Fuel Gas ». Cet hydrogène est alors faiblement valorisé en tant que gaz combustible.
- Du fait de cette perte, une plus grande quantité de gaz d'appoint doit être introduite.

Une deuxième solution consiste à purifier le gaz de la boucle de recyclage par la technologie d'adsorption de type PSA. Cette méthode n'est que peu utilisée en 15 pétrochimie car le seul gaz traité est de pureté moyenne (70 à 90 % en volume d'H₂) et les rendements obtenus pour une pureté supérieure à 99% volume sont médiocres. Dès lors la perte d'hydrogène induite rend l'adsorption peu attractive.

Une troisième solution telle que décrite dans le brevet US 6,179,996 consiste à traiter l'effluent riche en hydrogène par une membrane à sélectivité inverse. L'avantage de 20 ce type de membrane par rapport aux membranes sélectives à l'hydrogène est de maintenir l'hydrogène sous pression. En revanche, un compromis doit être trouvé entre la pureté d'hydrogène désirée et le rendement. Ainsi, l'effluent gazeux d'hydrogénération du benzène en cyclohexane peut-être traité pour passer d'une pureté de 75 % en volume en hydrogène à 90 % à condition de perdre environ 30 % de l'hydrogène traité. De 25 même, dans le cas de l'hydrogénération du nitrobenzène en aniline, le passage d'une pureté d'hydrogène de 83 % en volume en hydrogène à 95 % entraîne une perte de près de 40 % de l'hydrogène traité.

La pureté de l'hydrogène du gaz d'appoint requise par chaque procédé pétrochimique est le plus souvent supérieure à 99 % en volume. Or, il n'y a pas toujours 30 une source d'hydrogène disponible à proximité du procédé (réformage catalytique, vapocraquage,...) et l'hydrogène doit être fourni à la pureté exigée par des producteurs dédiés. S'il existe une source d'hydrogène disponible à proximité, l'hydrogène produit est purifié pour répondre aux spécifications du gaz d'appoint. Les techniques de purification du gaz d'appoint sont alors similaires à celles précédemment citées pour le gaz de recyclage. Les deux principales voies de purification d'un gaz riche en hydrogène 35 demeurent l'adsorption (PSA) ou la séparation cryogénique suivie d'une étape de

méthanation puisque les composés CO et CO₂ sont des poisons de la majorité des catalyseurs d'hydrogénéation utilisés en pétrochimie.

Un but de la présente invention est de résoudre les problèmes précédents et plus particulièrement de réduire la consommation globale en hydrogène des procédés de

5 pétrochimie mettant en oeuvre une étape d'hydrogénéation.

Un autre but est de dégoulotter ou encore augmenter la capacité de traitement de certains procédés de pétrochimie mettant en oeuvre une étape d'hydrogénéation, en purifiant le gaz d'appoint principal et/ou en récupérant les molécules d'hydrogène perdues dans les purges.

10 Les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre. Des formes et des modes de réalisation de l'invention sont donnés à titre d'exemples non limitatifs, illustrés par les dessins joints dans lesquels :

- la figure 1 est un schéma de l'invention,
- la figure 2 est un schéma d'une variante de l'invention.

15 Dans ces buts, l'invention concerne un procédé de valorisation des effluents gazeux à base d'hydrogène issus d'au moins deux unités réactionnelles R1 et R2 consommant de l'hydrogène, l'unité R2 produisant un effluent gazeux riche en hydrogène à une pression P, et éventuellement un effluent gazeux pauvre en hydrogène, l'unité R1 produisant au moins un effluent gazeux pauvre en hydrogène, dans lequel on met en œuvre les étapes suivantes :

- au cours de l'étape a), on mélange tous les effluents gazeux pauvres en hydrogène issus de R1 et éventuellement de R2 de manière à ce que le mélange obtenu présente une pression P,
- au cours de l'étape b), on traite le mélange de tous les effluents gazeux pauvres en hydrogène issus de R1 et éventuellement de R2 ajusté à la pression P au cours de l'étape a) dans une unité de séparation de gaz U alimentée par l'effluent gazeux riche en hydrogène issu de l'unité R2 de manière à fournir, en une première sortie, un flux enrichi présentant une concentration en hydrogène supérieure à celle de l'effluent gazeux riche en hydrogène issu de l'unité R2 et, en une deuxième sortie, un flux résiduaire,
- 30 - au cours de l'étape c), on réinjecte le flux enrichi issu de la première sortie de l'unité U dans une unité réactionnelle R3 consommant de l'hydrogène.

L'invention consiste en l'installation d'une unité de séparation de gaz U entre les réseaux de gaz hydrogénés de plusieurs unités réactionnelles utilisant de l'hydrogène telles que des unités d'un site de pétrochimie. L'unité de séparation de gaz U traité les gaz hydrogénés de puretés en hydrogène différentes des unités R1 et R2 afin d'alimenter l'unité réactionnelle R3 en hydrogène de haute pureté ou afin de purifier l'hydrogène de

recycle de cette unité réactionnelle R3 sans perte de rendement. L'invention permet d'atteindre les objectifs fixés par utilisation des effluents hydrogénés de plusieurs unités réactionnelles consommant de l'hydrogène, et notamment au moins deux unités réactionnelles R1 et R2. Par unité réactionnelle, on entend un site de production mettant en œuvre une réaction, l'unité réactionnelle peut être aussi bien le réacteur qu'un ensemble de réservoirs collectant les différents effluents d'une production. Ces unités doivent être choisies de manière à ce que leurs effluents présentent certaines caractéristiques, étant entendu que selon le procédé de l'invention, il est possible de ne traiter qu'une partie de chacun de ces effluents. Les deux unités R1 et R2 doivent produire chacune au moins un effluent comprenant de l'hydrogène à des concentrations différentes. L'unité R2 produit un effluent hydrogéné présentant une concentration en hydrogène plus élevée que tous les autres effluents hydrogénés issus des unités R1 et R2. Donc, par "effluent riche en hydrogène", on désigne l'effluent issu des unités réactionnelles qui présente la pureté en hydrogène la plus élevée. Généralement, cet effluent riche en hydrogène présente une concentration en hydrogène comprise entre 50 et 99 % en volume. Cet effluent riche en hydrogène issu de l'unité R2 peut présenter une pression P d'au moins 5 bars, de préférence d'au moins 15 bars. Les autres effluents gazeux issus des unités R1 et R2 sont dits "pauvre en hydrogène" ce qui signifie que, pour chacun, la valeur de leur concentration en hydrogène est inférieure d'au moins 10 % à la valeur de la concentration en hydrogène de l'effluent riche en hydrogène, de préférence inférieure d'au moins 15 % et encore plus préférentiellement inférieure de 15 à 50 %. Selon l'invention, R2 produit au moins un effluent gazeux pauvre en hydrogène, de préférence cet effluent gazeux pauvre en hydrogène présente une pression proche de la pression P. Selon le procédé de l'invention, d'autres effluents gazeux pauvres en hydrogène supplémentaires peuvent être produits soit par R1, soit par R2. Selon l'invention, la pression de l'effluent pauvre en hydrogène ou du mélange des effluents pauvres en hydrogène est ajustée de manière à ce qu'elle soit proche de P. Si seule R1 produit un effluent pauvre en hydrogène, la pression peut être ajustée par compression ou perte de charge. Si R1 et/ou R2 produisent plusieurs effluents pauvres en hydrogène, ils sont tous mélangés de manière à ce que leur mélange présente une pression égale à P. Pour obtenir une telle pression, il peut être nécessaire de comprimer une partie des effluents pauvres en hydrogène et de pression inférieure à la pression P. Toutefois, cette compression peut être optionnelle si au moins un des effluents pauvres en hydrogène présente une pression supérieure à P. En outre, si la pression d'un des effluents pauvres en hydrogène est supérieure à P, il est possible de diminuer sa pression, par exemple par des moyens de perte de charge. L'invention couvre également le procédé où l'effluent

pauvre en hydrogène issu de R2 ou le mélange des effluents pauvres en hydrogène issus de R1 et éventuellement de R2 présentent déjà une pression proche de P ; dans ces cas, aucun ajustement de pression n'est nécessaire. Par traitement de ces différents effluents, l'invention permet d'enrichir l'effluent riche en hydrogène issu de R2 de manière à pouvoir 5 l'utiliser dans une unité réactionnelle consommant de l'hydrogène. Cet enrichissement est obtenu par appauvrissement des effluents pauvres en hydrogène. L'unité produit ainsi le flux enrichi présentant généralement une pureté en hydrogène supérieure à 99 % en volume, et l'unité produit également un flux résiduaire de faible pureté en hydrogène et de 10 faible pression qui peut être envoyé dans un réseau de gaz combustible. La pression et la concentration en hydrogène de flux résiduaire sont respectivement inférieures aux valeurs de pression et de concentration en hydrogène de tous les effluents rentrant dans l'unité U.

10 Selon une variante particulière de l'invention, l'unité réactionnelle R3 consommant de l'hydrogène peut être l'unité réactionnelle R2. Dans ce cas, l'invention permet à la fois de récupérer l'effluent gazeux riche en hydrogène issu de l'unité réactionnelle R2 et de 15 l'enrichir en hydrogène à l'aide de l'effluent gazeux pauvre en hydrogène issu de R1 de manière à pouvoir recycler cet effluent enrichi dans l'unité R2. Au cours de cette variante, il peut être nécessaire que l'effluent gazeux riche en hydrogène produit par l'unité R3 (ou R2) soit comprimé avant d'alimenter l'unité de séparation de gaz (U).

15 Selon l'invention, l'unité de séparation de gaz (U) est de préférence du type à adsorption. De préférence, l'unité de séparation de gaz (U) est une unité d'adsorption modulée en pression (PSA) associée à un compresseur intégré, dans lequel on met en œuvre, pour chaque adsorbeur de l'unité, un cycle de modulation de pression comprenant une succession de phases qui définissent des phases d'adsorption, de décompression, de purge et de remontée en pression, telle que :

20 25 - au cours de la phase d'adsorption :

- . au cours d'une première étape, l'effluent gazeux riche en hydrogène et présentant une pression P issu de l'unité R2 est mis en contact avec le lit de l'adsorbeur, et
- . au cours d'une deuxième étape, on introduit, au contact du lit de l'adsorbeur, le mélange de pression P constitué :

30 . d'une part, le mélange de tous les effluents gazeux pauvres en hydrogène issus de R1 et éventuellement de R2 ajusté à la pression P au cours de l'étape a),

. d'autre part, du gaz de recycle du PSA,

35 de manière à adsorber les composés différents de l'hydrogène et à produire en tête du lit de l'adsorbeur le flux enrichi présentant une concentration en hydrogène supérieure à celle de l'effluent gazeux riche en hydrogène issu de l'unité R2,

- au cours de la phase de décompression, le flux résiduaire du PSA est produit,

- lors de la phase de purge, un gaz de purge est produit,

- et où le gaz de recycle du PSA est composé du flux résiduaire comprimé à la pression P , et/ou du gaz de purge comprimé à la pression P . Selon ce procédé PSA, dans une

5 première phase d'adsorption, l'effluent gazeux riche en hydrogène issu de R2 est mis en contact avec un premier lit d'adsorbant du PSA et dans une deuxième phase, c'est le mélange du ou des autres effluents pauvres en hydrogène des unités R1 et R2 et du gaz de recycle du PSA qui sont mis en contact avec ce premier ensemble d'adsorbant. Le gaz de recycle peut être constitué par deux gaz, seuls ou en mélange : le gaz résiduaire issu

10 du PSA qui a été comprimé, et le gaz de purge issu du PSA qui a été comprimé. De préférence, il s'agit du gaz de purge et non du gaz résiduaire. Le gaz résiduaire est issu de l'étape finale de la phase de décompression du PSA et est pour partie comprimé par le compresseur intégré au PSA du dispositif de traitement CPSA alors que le gaz de purge est issu de la phase de purge du PSA et est pour partie comprimé par ce même

15 compresseur intégré au PSA avant d'être utilisé comme gaz de recycle. Ces deux gaz comprennent tous les deux de l'hydrogène et essentiellement des impuretés. Une fois comprimés, ils sont mélangés aux effluents pauvres en hydrogène issus de R1 et/ou R2. Ce mélange peut se faire de différentes manières en fonction des valeurs de pression des effluents pauvres en hydrogène issus de R1 et R2. Le ou les effluents pauvres en

20 hydrogène présentant de très faibles pressions peuvent être mélangés au gaz résiduaire ou au gaz de purge, puis ce mélange peut être comprimé par le compresseur intégré au PSA jusqu'à la pression P . Si un effluent pauvre en hydrogène présente une pression supérieure à P , la compression des autres effluents pauvres en hydrogène peut être évitée ; dans ce cas, seul le gaz résiduaire ou le gaz de purge est comprimé pour former

25 le gaz de recycle. L'introduction dans le lit de l'adsorbant de tous ces gaz mélangés à la pression P permet leur retraitement. Au cours de la phase d'adsorption, les effluents gazeux sont introduits en partie basse du lit dans le sens dit à co-courant. Au cours de cette étape de mise en contact, les composés les plus adsorbables différents de H_2 , s'adsorbent sur l'adsorbant et un gaz comprenant essentiellement de l'hydrogène est

30 produit à la pression P diminuée d'environ un bar de perte de charge. Lors de cette étape, l'hydrogène produit est généralement d'une pureté supérieure à au moins 99 % en mole, de préférence supérieure à au moins 99,5 %. Cet hydrogène peut donc être utilisé dans une autre unité réactionnelle d'hydrogénéation comme R3.

De manière à obtenir une purification efficace, l'adsorbant des lits du PSA doit

35 notamment permettre l'adsorption et la désorption des impuretés. Le lit d'adsorbant est généralement composé d'un mélange de plusieurs adsorbants, ledit mélange comprenant

par exemple au moins deux adsorbants choisis parmi : les charbons actifs, les gels de silice, les alumines ou les tamis moléculaires. De préférence, les gels de silice doivent présenter un volume poreux compris entre 0,4 et 0,8 cm³/g et une aire massique supérieure à 600 m²/g. De préférence, les alumines présentent un volume poreux

5 supérieur à 0,2 cm³/g et une aire massique supérieure à 220 m²/g. Les zéolites ont de préférence une taille de pores inférieure à 4,2 Å, un rapport molaire Si/Al inférieur à 5 et contiennent Na et K. Les charbons actifs présentent de préférence une aire massique supérieure à 800 m²/g et une taille de micropores comprise entre 8 et 20 Å. Selon un mode préféré, chaque lit d'adsorbant du PSA est composé d'au moins trois couches 10 d'adsorbants de natures différentes. Chaque lit d'adsorbant du PSA peut comprendre : en partie basse une couche de protection composée d'alumine et/ou de gel de silice surmonté d'une couche de charbon actif et/ou de tamis moléculaire carboné et éventuellement en partie haute d'une couche de tamis moléculaire. Les proportions varient en fonction de la nature du mélange gazeux à traiter (notamment en fonction de 15 ses pourcentages en CH₄ et en hydrocarbures en C₃₊). Par exemple, un mélange gazeux dépourvu d'eau comprenant 75 % en mole d'H₂, 5 % de C₃₊ et 20 % d'hydrocarbures légers (C₁-C₂), de CO et de N₂ peut être traité par une unité d'adsorption dont les lits comprennent au moins 10 % en volume d'alumine et 15% en volume de gel de silice en lit bas, le complément étant obtenu par du charbon actif.

20 Lors de la phase de décompression du PSA, le gaz résiduaire est produit. Cette production du gaz résiduaire peut être obtenue par décompression à contre-courant initiée à une pression inférieure à P. Ce gaz résiduaire comprend les impuretés et présente une concentration en hydrogène inférieure à tous les effluents issus de R1 et R2. Ce gaz résiduaire peut être évacué du procédé et brûlé ou réutilisé comme gaz de 25 recycle dans le CPSA comme indiqué précédemment.

La pression basse du cycle étant atteinte, une phase de purge est effectuée pour finaliser la régénération de l'adsorbeur. Au cours de la phase de purge, un gaz est introduit à contre-courant dans l'adsorbeur et, un gaz de purge est produit. Le gaz introduit à contre-courant dans l'adsorbeur au cours de la phase de purge est un flux 30 gazeux issu d'une des étapes de la phase de décompression. Le gaz de purge est généralement utilisé comme gaz de recycle après recompression.

Au cours de la phase de remontée en pression, la pression de l'adsorbeur est augmentée par introduction à contre-courant de flux gazeux comprenant de l'hydrogène tel que le gaz produit au cours de différentes étapes de la phase de décompression.

35 La mise en œuvre de l'unité d'adsorption modulée en pression associée à un compresseur intégré (CPSA) présente l'avantage de permettre le traitement simultané de

tous les effluents comprenant de l'hydrogène et d'atteindre de meilleurs rendements de récupération en hydrogène que si chaque flux devait être traité séparément par une unité d'adsorption modulée en pression. En outre, du fait de l'alimentation du CPSA par deux effluents distincts, il est possible de maintenir une production constante en hydrogène 5 pour la troisième unité réactionnelle. En effet, les deux unités R1 et R2 peuvent se compléter en fonction des effluents qu'elles produisent. Généralement, on ne traite que des parties des effluents issus de R1 et R2.

L'invention peut être mise en œuvre par combinaison des différentes unités R1, R2 et R3 que l'on peut trouver sur un même site. Ainsi, l'invention concerne particulièrement 10 le cas où l'unité R1 est l'unité d'hydrogénéation du benzène de la synthèse du cyclohexane, l'unité R2 est l'unité d'hydrogénéation du phénol de la synthèse du ϵ -caprolactame et R3 est l'unité de synthèse de "l'hydroxylamine", l'hydrogénéation du phénol et la synthèse de l'hydroxylamine étant deux étapes de la synthèse du caprolactame. L'invention peut être mise en œuvre avec plusieurs unités R1 et une unité 15 R2. L'invention concerne ainsi le cas où il existe deux unités réactionnelles R1, l'une étant une unité d'hydrodéalkylation du toluène et l'autre une unité de production de cyclohexane, et l'unité R2 est une unité d'hydrodisproportionation des xylènes ou de toluène.

La figure 1 illustre une mise en œuvre particulière du procédé selon l'invention. Sur 20 le site pétrochimique illustré, deux unités réactionnelles mettant en œuvre de l'hydrogène R1 et R2 existent. Elles sont alimentées en hydrogène 2, 3 par une source générale et pure en hydrogène 1. Suite aux réactions mises en œuvre dans les unités R1 et R2 :

- R2 produit deux effluents comprenant de l'hydrogène : l'effluent 6, qui est riche en hydrogène et présente une pression P, et l'effluent 7, qui est pauvre en hydrogène et présente une pression inférieure à P,

- R1 produit deux effluents comprenant de l'hydrogène : l'effluent 5, qui est pauvre en hydrogène et présente une pression P, et l'effluent 4, qui est pauvre en hydrogène et présente une pression inférieure à P.

Ces quatre effluents hydrogénés sont traités par l'unité de séparation U, qui est la 30 combinaison d'un PSA et d'un compresseur. L'effluent 6 riche en hydrogène est introduit en tête du PSA, les impuretés qu'il contient sont éliminées. Le gaz de purge 10 du PSA est mélangé aux effluents 7 et 4, qui sont pauvres en hydrogène et présentent une pression inférieure à P. Le mélange de ces trois effluents 10, 4 et 7 est éventuellement 35 comprimé par le compresseur de l'unité U jusqu'à la pression P et le mélange comprimé est mélangé avec l'effluent 5 de l'unité R1 de manière à ce que le mélange des effluents 4, 5 et 7 et du gaz de purge 10 présente une pression P et soit traité par le PSA au cours

d'une des étapes de la phase d'adsorption. Le PSA produit le flux 9 qui présente une concentration en hydrogène supérieure à l'effluent 6 et une pression proche de P. Ce flux 9 est utilisé dans une unité réactionnelle R3 avec ou sans appoint de la source d'hydrogène de pureté élevée 1. Le PSA produit également un flux résiduaire 8 contenant les impuretés des différents effluents hydrogénés des unités réactionnelles R1 et R2 et de pression faible.

La figure 2 illustre une mise en oeuvre particulière de la variante du procédé selon l'invention. Sur le site pétrochimique illustré, trois unités réactionnelles mettant en oeuvre de l'hydrogène R11, R12 et R2 existent. R11 et R12 sont équivalentes : elles sont alimentées par une source riche en hydrogène et produisent des effluents hydrogénés, qui alimentent l'unité U. R11 est alimentée en hydrogène 21 par une source générale et pure en hydrogène 1. R12 est alimentée en hydrogène 22 par la source 1 également. La source générale 1 peut aussi alimenter l'unité réactionnelle R2. Suite aux réactions mises en oeuvre dans les unités R11, R12 et R2 :

- 15 - R2 produit un effluent comprenant de l'hydrogène : il s'agit de l'effluent 6, qui est riche en hydrogène et présente une pression initiale P,
- R11 produit deux effluents comprenant de l'hydrogène : l'effluent 51, qui est pauvre en hydrogène et présente une pression supérieure ou égale à P, et l'effluent 41, qui est pauvre en hydrogène et présente une pression inférieure à P,
- 20 - R12 produit deux effluents comprenant de l'hydrogène : l'effluent 52, qui est pauvre en hydrogène et présente une pression supérieure ou égale à P, et l'effluent 42, qui est pauvre en hydrogène et présente une pression inférieure à P.

Ces six effluents hydrogénés sont traités par l'unité de séparation U, qui est la combinaison d'un PSA et d'un compresseur. L'effluent 6 est introduit en tête du PSA, les impuretés qu'il contient sont éliminées. Le gaz de purge 10 du PSA est mélangé aux effluents 41 et 42, qui sont pauvres en hydrogène. Le mélange de ces effluents 10, 41 et 42 peut être éventuellement comprimé par le compresseur de l'unité U jusqu'à une pression P permettant que ce mélange comprimé et associé aux effluents 51 et 52 des unités R11 et R12 présente une pression P. Selon une variante, au moins l'un des effluents 51 et/ou 52 peut présenter une pression supérieure à P ; dans ce cas, l'utilisation du compresseur peut s'avérer non indispensable si le simple mélange des effluents 41, 42, 51, 52 et du gaz de purge 10 permet d'obtenir directement un mélange à la pression P. Ce mélange des effluents 41, 42, 51, 52 et du gaz de purge 10 à la pression P est traité par le PSA au cours de sa phase d'adsorption. Le PSA produit le flux 9 qui présente une concentration en hydrogène supérieure à l'effluent 6 et une pression proche de P. Ce flux 9 est recyclé dans l'unité réactionnelle R2 avec ou sans appoint de la

source d'hydrogène de pureté élevée 1. Le PSA produit également un flux résiduaire 8 contenant les impuretés des différents effluents hydrogénés des unités réactionnelles R11, R12 et R2 et de pression faible. Selon l'invention, la présence de deux unités R1 n'est pas obligatoire. Selon le site pétrochimique étudié, une seule unité R1, ou plus de 5 deux unités R1, peuvent être mises en œuvre dans le procédé selon l'invention. Par mise en œuvre d'un dispositif tel que précédemment décrit, l'opérateur du site pétrochimique, sur lequel les unités réactionnelles R1, R2 et R3 ont lieu, peut améliorer la qualité du gaz hydrogéné utilisé par les différentes unités et diminuer sa consommation en hydrogène d'appoint puisqu'il n'est plus nécessaire de purger (purge 11 sur la figure 2) en récupérant 10 les molécules d'hydrogène de cette purge. Le procédé selon l'invention peut également permettre à l'opérateur de dégoulotter certaines de ces unités réactionnelles s'il maintient l'introduction d'un gaz hydrogéné d'appoint dans son site simultanément à la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

L'invention présente plusieurs avantages par rapport aux solutions existantes. Tout 15 d'abord, elle permet de valoriser plusieurs gaz contenant de l'hydrogène en sortie d'unités réactionnelles d'hydrogénéation alors que ces gaz sont généralement utilisés en tant que combustibles. Ensuite, grâce à la présente invention, il est possible de purifier un gaz hydrogéné de recycle avec les avantages suivants :

- le rendement en hydrogène obtenu lors de cette purification du gaz de recycle peut 20 excéder 100 % (ce rendement en hydrogène correspondant au ratio du débit en hydrogène du flux (9) issu de la première sortie de l'unité U sur le débit en hydrogène de l'effluent gazeux riche en hydrogène (6)),

- la purge (11) peut être supprimée,

- l'unité peut être dégoultée ou les propriétés de ses produits peut être améliorée.

25 L'appoint en hydrogène « frais » est en outre significativement réduit. De plus, l'invention permet de traiter un mélange de gaz de haute pureté en hydrogène, un mélange de gaz à pression élevée de pureté modérée en hydrogène ainsi qu'un mélange de gaz basse pression de faible pureté en hydrogène au sein d'un même cycle d'adsorption modulée en pression. Enfin, le procédé selon l'invention produit un flux résiduaire à la pression du 30 réseau de gaz combustible du complexe et qui peut donc être rejeté dans ce réseau.

EXEMPLES

Exemple 1 – synthèse de l'ε-caprolactame par hydrogénéation du phénol (site de production de nylons)

35 Le schéma illustré par la figure 1 est appliqué à différentes étapes du procédé de préparation de l'ε-caprolactame par hydrogénéation du phénol, l'unité R1 étant une unité d'hydrogénéation du benzène de la synthèse du cyclohexane, l'unité R2 étant une unité

d'hydrogénéation du phénol de la synthèse du ϵ -caprolactame et l'unité R3 étant une unité de synthèse de "l'hydroxylamine". Ces unités peuvent se trouver sur le même site de production de nylons

Le tableau 1 ci-dessous résume les caractéristiques des différents effluents.

5

Tableau 1

	Effluents de R1		Effluents de R2	
	effluent 4	effluent 5	effluent 6	effluent 7
débit Nm ³ /h	1000	1500	5000	0
P (bar)	10	20	10	0
% H ₂ en volume	30	70	97	0

Le tableau 2 ci-dessous résume les caractéristiques des différents effluents introduits et issus de l'unité de purification U comprenant le PSA et le compresseur.

10

Tableau 2

	Effluent 6	Mélange 11	Effluent enrichi 9	Flux résiduaire 8
Débit en H ₂ pur (Nm ³ /h)	4850	1350	5600	600
% H ₂ en volume	97	54	99,99	31,6
P (bar)	10	3	10	3

Le procédé selon l'invention permet de diminuer les pertes d'hydrogène vers le réseau combustible du site. Sans l'invention, le fonctionnement des trois unités entraîne une perte de 6200 Nm³/h par le biais de purges. L'installation d'un PSA traditionnel pour traiter l'effluent 6 riche en hydrogène permet de réduire cette perte à environ 1850 Nm³/h. Grâce à l'invention, il est possible de diminuer cette perte en hydrogène à 600 Nm³/h. Dès lors la consommation d'hydrogène d'appoint de haute pureté (1) nécessaire au fonctionnement de l'unité R3 est réduite de 45 % en passant de 12500 à 6900 Nm³/h

Exemple 2 – site de production d'un complexe aromatique

Le schéma illustré par la figure 2 est mis en œuvre avec deux unités réactionnelles R1, dénommées R11 et R12, l'une étant une unité d'hydrodéalkylation du toluène et

l'autre une unité de production de cyclohexane, et l'unité R2 est une unité d'hydrodisproportionation des xylènes ou de toluène. Ces unités peuvent se retrouver sur le même site lors de la production de bases aromatiques pour la fabrication des polyesters, par exemple.

5 L'unité R2 d'hydrodisproportionation des xylènes ou de toluène produit un effluent hydrogéné de pureté en hydrogène proche de 80 % en volume. L'invention permet de purifier cet effluent et de le recycler vers l'unité R2.

Le tableau 3 ci-dessous résume les caractéristiques des différents effluents.

10

Tableau 3

	Effluents de R11		Effluents de R12		Effluent de R2
	effluent 51	effluent 41	effluent 52	effluent 42	effluent 6
débit Nm ³ /h	5000	0	1500	1000	40 000
P (bar)	30	0	25	10	25
% H ₂ en volume	55	0	70	30	80

Le tableau 4 ci-dessous résume les caractéristiques des différents effluents introduits et issus de l'unité de purification U comprenant le PSA et le compresseur.

15

Tableau 4

	Effluent 6	Mélange 11	Effluent enrichi 9	Flux résiduaire 8
Débit en H ₂ pur (Nm ³ /h)	32000	4100	32500	3600
% H ₂ en volume	80	55	99,9	24,7
P (bar)	25	5	24	5

20 Le procédé selon l'invention permet d'augmenter la pression partielle en hydrogène de 15 à 20 % dans l'unité réactionnelle R2 d'hydrodisproportionation. On peut donc dégoulotter cette unité (augmentation de la capacité de traitement des hydrocarbures isomérisés). On peut également réduire les réactions de craquage et améliorer la sélectivité en produits isomérisés à iso-débit de charge.

Enfin, par la mise en œuvre de l'invention, l'intégralité de la purge gazeuse peut être supprimée et l'apport en hydrogène d'appoint est fortement limité. Ainsi, la suppression de la purge permet de faire un gain de 1300 Nm³/h et la réduction de l'appoint permet de faire un gain de 1500 Nm³/h.

REVENDICATIONS

1. Procédé de valorisation des effluents gazeux à base d'hydrogène issus d'au moins deux unités réactionnelles R1 et R2 consommant de l'hydrogène, l'unité R2 produisant un effluent (6) gazeux riche en hydrogène à une pression P et éventuellement un effluent (7) gazeux pauvre en hydrogène, l'unité R1 produisant au moins un effluent (4, 5) gazeux pauvre en hydrogène, caractérisé en ce qu'on met les en œuvre les étapes suivantes :
 - au cours de l'étape a), on mélange tous les effluents (5, 4, 7) gazeux pauvres en hydrogène issus de R1 et éventuellement de R2 de manière à ce que le mélange obtenu présente une pression P,
 - au cours de l'étape b), on traite le mélange de tous les effluents (5, 4, 7) gazeux pauvres en hydrogène issus de R1 et éventuellement de R2 ajusté à la pression P au cours de l'étape a) dans une unité de séparation de gaz U alimentée par l'effluent (6) gazeux riche en hydrogène issu de l'unité R2 de manière à fournir, en une première sortie, un flux enrichi (9) présentant une concentration en hydrogène supérieure à celle de l'effluent (6) gazeux riche en hydrogène issu de l'unité R2 et, en une deuxième sortie, un flux résiduaire (10),
 - au cours de l'étape c), on réinjecte le flux enrichi (9) issu de la première sortie de l'unité U dans une unité réactionnelle R3 consommant de l'hydrogène.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'effluent riche en hydrogène issu de l'unité R2 (6) présente une pression d'au moins 5 bars.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'effluent riche en hydrogène issu de l'unité R2 (6) présente une pression d'au moins 15 bars.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'effluent riche en hydrogène issu de l'unité R2 (6) présente une concentration en hydrogène comprise entre 50 et 99 % en volume.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les effluents (4, 5, 7) gazeux pauvres en hydrogène issus de R1 et éventuellement R2 présentent une concentration en hydrogène inférieure d'au moins 10 % par rapport à la valeur de la concentration en hydrogène de l'effluent riche en hydrogène.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'unité réactionnelle R3 consommant de l'hydrogène est l'unité réactionnelle R2.

5 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'unité de séparation de gaz (U) est du type à adsorption.

10 8. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'unité de séparation de gaz (U) est une unité d'adsorption modulée en pression (PSA) associée à un compresseur intégré, dans lequel on met en œuvre, pour chaque adsorbeur de l'unité, un cycle de modulation de pression comprenant une succession de phases qui définissent des phases d'adsorption, de décompression, de purge et de remontée en pression, telle que :

- au cours de la phase d'adsorption :

15 . au cours d'une première étape, l'effluent (6) gazeux riche en hydrogène et présentant une pression P issu de l'unité R2 est mis en contact avec le lit de l'adsorbeur, et

. au cours d'une deuxième étape, on introduit, au contact du lit de l'adsorbeur, le mélange de pression P constitué :

20 . d'une part, le mélange de tous les effluents (5, 4, 7) gazeux pauvres en hydrogène issus de R1 et éventuellement de R2 ajusté à la pression P au cours de l'étape a), et

. d'autre part, du gaz de recycle du PSA,

de manière à adsorber les composés différents de l'hydrogène et à produire en tête du lit de l'adsorbeur le flux enrichi présentant une concentration en hydrogène supérieure à celle de l'effluent (6) gazeux riche en hydrogène issu de l'unité R2,

- au cours de la phase de décompression, le flux résiduaire (10) du PSA est produit,

- lors de la phase de purge, un gaz de purge est produit,

- et où le gaz de recycle du PSA est soit le flux résiduaire (10) comprimé à la pression P, soit le gaz de purge comprimé à la pression P.

30

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 et 7 ou 8, caractérisé en ce que l'unité R1 est l'unité d'hydrogénéation du benzène de la synthèse du cyclohexane, l'unité R2 est l'unité d'hydrogénéation du phénol de la synthèse du ϵ -caprolactame et R3 est l'unité de synthèse de "l'hydroxylamine".

35

10. Procédé selon l'une des revendications 6 et 7 ou 8, caractérisé en ce qu'il comprend deux unités réactionnelles R1, l'une étant une unité d'hydrodéalkylation du toluène du benzène et l'autre une unité de production de cyclohexane, et l'unité R2 est une unité d'hydrodisproportionation des xylènes ou de toluène.

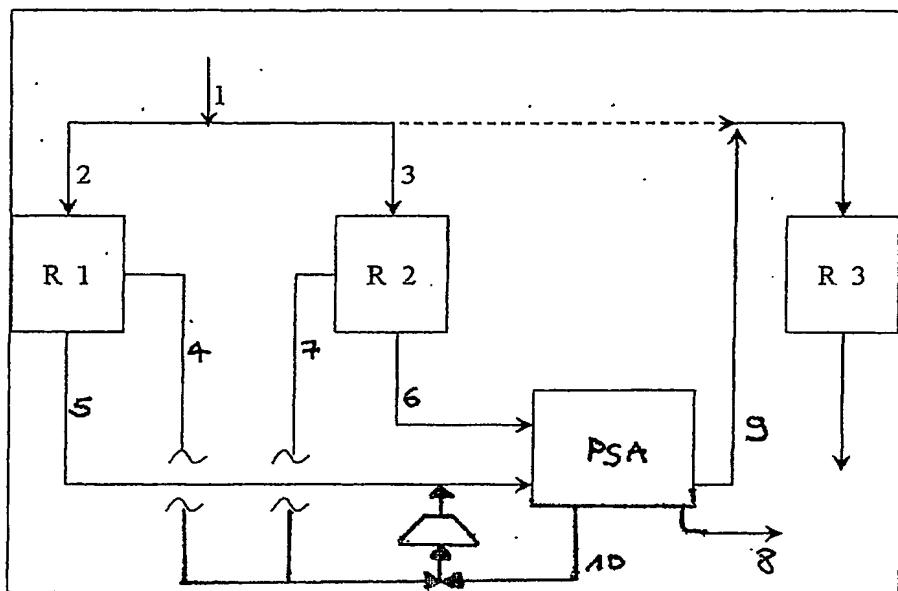


Figure 1

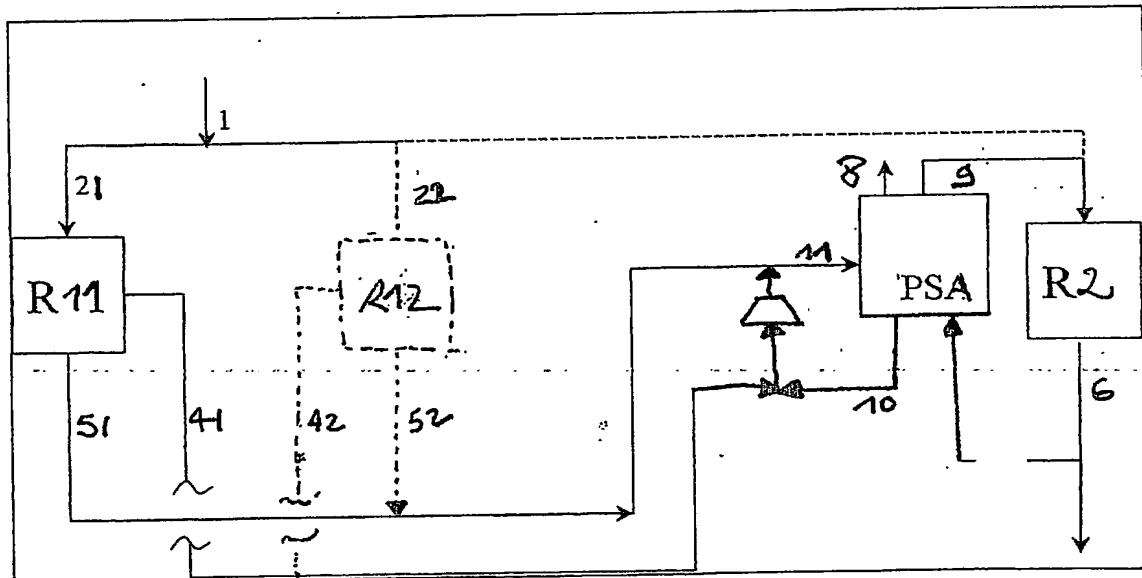


Figure 2

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 43 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		S 6144 MD/MM	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0312810	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE VALORISATION DES FLUX GAZEUX HYDROGENE ISSUS D'UNITES REACTIONNELLES CHIMIQUES METTANT EN OEUVRE DE L'HYDROGENE			
LE(S) DEMANDEUR(S) : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE 75 quai d'Orsay 75321 PARIS CEDEX 07 France			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		HAULLE	
Prénoms		François-Xavier	
Adresse	Rue	33 rue de l'Abbé Grault	
	Code postal et ville	75015	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		TROMEUR	
Prénoms		Pascal	
Adresse	Rue	49 rue de la Gibelloterie	
	Code postal et ville	45520	CERCOTTES
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
31 octobre 2003			
LE MOENNER Gabriel			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.